

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-138371

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

B32B 1/02  
 B29C 49/22  
 B32B 7/02  
 B32B 7/12  
 B32B 27/36  
 B65D 65/40  
 B65D 81/24  
 // B29K 67:00  
 B29K101:12  
 B29L 9:00  
 B29L 22:00

(21)Application number : 09-259259

(71)Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 08.09.1997

(72)Inventor : SHIINKI YOSHIYA  
 KAWAKAMI MICHITOMO  
 SATO NOBUO  
 HOSHINO MITSURU  
 KAYAMA TOSHITAKA

(30)Priority

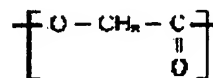
Priority number : 08265540 Priority date : 13.09.1996 Priority country : JP

## (54) MULTILAYER HOLLOW CONTAINER OF GAS BARRIER PROPERTY

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a multilayer hollow container of a gas barrier property which is suitable as a container for materials requiring a treating process under a high temperature and high humidity state by a method wherein an instrument wall of a structure in which a polyglycolic acid layer having a specific chemical structure is combined with a thermoplastic resin layer, is provided.

**SOLUTION:** A multilayer hollow container of a gas barrier property having a multilayer instrument wall structure is provided wherein a thermoplastic resin layer is laminated on at least one side of a layer formed of polyglycolic acid containing 60wt.% or over repetitive unit expressed by the formula. Thermoplastic resin and as occasion demands, an adhesive are respectively melted by heating with an extruder, which is made to flow into a multilayer parison molding die to be joined, a multilayer tubular parison is extruded, which is pinched with split molds while that is solidified, and one end of the parison is pinched. Besides, air is blown in to blow to a mold wall, which is cooled and molded. The thermoplastic resin is selected from polyolefin, polyester, polystyrene, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application converted]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-138371

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 3 2 B 1/02

B 3 2 B 1/02

B 2 9 C 49/22

B 2 9 C 49/22

B 3 2 B 7/02

B 3 2 B 7/02

7/12

7/12

27/36

27/36

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-259259

(71) 出願人 000001100

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月8日

呉羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(31) 優先権主張番号 特願平8-265540

(72) 発明者 椎木 善彌

千葉県習志野市鷹沼台1-8-37

(32) 優先日 平8(1996) 9月13日

(72) 発明者 川上 進盟

福島県いわき市植田町根小屋25-13

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 佐藤 宣夫

福島県いわき市岩間町上山80

(72) 発明者 星野 満

福島県いわき市錦町中央3-5-9

(72) 発明者 香山 俊孝

福島県いわき市中岡町四丁目2-12

(74) 代理人 弁理士 西川 繁明

(54) 【発明の名称】 ガスバリアー性多層中空容器

(57) 【要約】

【課題】 レトルト滅菌のような高温・高湿下での処理工程を要する物、長期保存を要する物等の容器として好適な、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性が特に優れた多層中空容器を提供すること。

【解決手段】 式(1)

【化1】



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸から形成された層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂層が積層された多層の器壁構成を有することを特徴とするガスバリアー性多層中空容器、及びブロー成形法によるガスバリアー性多層中空容器の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)

【化1】



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸から形成された層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂層が積層された多層の器壁構成を有することを特徴とするガスバリアー性多層中空容器。

【請求項2】 熱可塑性樹脂層が、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、及びポリカプロラク톤からなる群より選ばれる熱可塑性樹脂から形成された層である請求項1記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項3】 23℃、相対湿度80%で測定した器壁の酸素ガス透過率及び炭酸ガス透過率の少なくとも一方が、熱可塑性樹脂層のみの器壁のそれらの値の1/2以下である請求項1または2記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項4】 ポリグリコール酸層と熱可塑性樹脂層との間に接着剤層を介在させてなる請求項1ないし3のいずれか1項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項5】 接着剤層が、カルボキシル化ポリオレフィン、エポキシ化ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体エラストマー、水添スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体エラストマー、ポリクロロブレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム、及び天然ゴムからなる群より選ばれる接着剤から形成された層である請求項4記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項6】 ポリグリコール酸層が、(融点+20℃)の温度で、剪断速度100/秒で測定した熔融粘度 $\eta^*$ が500~100,000Pa・s、融点 $T_m$ が150℃以上、かつ、熔融エンタルピー $\Delta H_m$ が20J/g以上のポリグリコール酸から形成された層である請求項1ないし5のいずれか1項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項7】 ポリグリコール酸が、グリコリドの開環重合体である請求項1ないし6のいずれか1項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項8】 ポリグリコール酸が、グリコリド60重量%以上100重量%未満と、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類、トリメチレンカーボネート、及び1,3-ジオキサランからなる群より選ばれる少なくとも一種のコモノマー0重量%超過40重量%以下との共重合体である請求項1ないし6のいずれか1項に記載のガ

スバリアー性多層中空容器。

【請求項9】 熱可塑性樹脂/接着剤/ポリグリコール酸の層構成を有する請求項1ないし8のいずれか1項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項10】 熱可塑性樹脂/接着剤/ポリグリコール酸/接着剤/熱可塑性樹脂の層構成を有する請求項1ないし8のいずれか1項に記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項11】 ポリオレフィン/接着剤/ポリグリコール酸/接着剤/ポリオレフィンの層構成を有する請求項10記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項12】 ポリエステル/接着剤/ポリグリコール酸/接着剤/ポリエステルの層構成を有する請求項10記載のガスバリアー性多層中空容器。

【請求項13】 式(1)

【化2】



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を、各々押出機で加熱熔融し、多層バリソン成形用ダイに流入させて合流させ、多層のチューブ状バリソンを押出し、これを固化しないうちに割り金型で挟んで、当該バリソンの一端をピンチすると共に、空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却して成形することを特徴とするガスバリアー性多層中空容器の製造方法。

【請求項14】 式(1)

【化3】



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を共射出して有底バリソンを成形し、これを一旦固化させ若しくは固化させずに、過冷却状態若しくは融点 $T_m$ 以下の温度で、長さ方向に延伸し若しくは延伸しないで、金型内で空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却して成形することを特徴とするガスバリアー性多層中空容器の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスバリアー性多層中空容器に関し、さらに詳しくは、ポリオレフィン等の熱可塑性樹脂の層とポリグリコール酸層とを組み合わせることにより、熱可塑性樹脂層の酸素ガスバリアー性及び/または炭酸ガスバリアー性が顕著に改善された多層中空容器に関する。本発明のガスバリアー性多層中空容器は、飲料用、食品用、日用品用、ガソリン用等の各

種容器として特に好適である。

【0002】

【従来の技術】従来より、飲料、食品、日用品、ガソリン等の各種物品の容器として、各種樹脂製の中空容器が使用されている。具体的には、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を用いた中空容器が挙げられる。しかし、これらの中空容器は、一般に、酸素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性などのガスバリアー性が不十分であるため、特に飲料用・食品用容器、トイレタリー用容器等の用途には不満足である。そこで、樹脂製中空容器のガスバリアー性を改良するために、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリアミド等からなるガスバリアー層を組み合わせた多層中空容器が開発されている。しかしながら、EVOHやポリアミド等のガスバリアー性樹脂の層は、高温・高湿下でガスバリアー性が大幅に劣化するため、これらの層を含有する従来の多層中空容器は、レトルト滅菌のような高温・高湿下での処理工程を要する物や、特別に長期保存を要する物などの中空容器としては不十分であった。

【0003】近年、環境負荷の小さいプラスチック材料として、例えば、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトン等の生分解性ポリマーが注目され、これらの生分解性ポリマーを用いた中空容器も開発されつつある。しかし、これらの生分解性ポリマーの中空容器は、酸素ガスバリアー性、炭酸ガスバリアー性等のガスバリアー性に関しては不十分である。また、これらの生分解性ポリマー層に、従来のEVOHやポリアミド等からなるガスバリアー性樹脂層を複合化させて、ガスバリアー性を向上させると、環境負荷が増大するという問題があった。本発明者らは、ポリグリコール酸からガスバリアー性に優れた中空容器を製造することに成功した。しかしながら、ポリグリコール酸単層では、例えば、耐湿性、機械的強度、経済性などが必ずしも十分ではない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レトルト滅菌のような高温・高湿下での処理工程を要する物、長期保存を要する物等の容器として好適なガスバリアー性多層中空容器を提供することにある。また、本発明の目的は、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性が特に優れたガスバリアー性多層中空容器を提供することにある。本発明の他の目的は、環境負荷の小さいガスバリアー性多層中空容器を提供することにある。

【0005】本発明者らは、前記従来技術の問題点を克服するために鋭意研究した結果、ポリグリコール酸層と熱可塑性樹脂層とを組み合わせることにより、熱可塑性樹脂層の酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性が顕著に改善されたガスバリアー性多層中空容器が得られることを見いだした。例えば、ポリオレフィン

／ガスバリアー性樹脂／ポリオレフィンの層構成の器壁を有する従来のガスバリアー性多層中空容器において、EVOHやポリアミドなどからなるガスバリアー性樹脂層に代えて、ポリグリコール酸層を配置すると、酸素ガスバリアー性と炭酸ガスバリアー性に優れ、高温・高湿下での処理工程を要する物や長期保存を要する物の容器として十分な特性を有するガスバリアー性多層中空容器を得ることができる。

【0006】EVOHやポリアミドなどからなるガスバリアー性樹脂層とポリグリコール酸層を組み合わせると、酸素ガスバリアー性のみならず、炭酸ガスバリアー性が顕著に改善された多層中空容器を得ることができる。ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトン等の生分解性ポリマー層とポリグリコール酸層とを組み合わせると、生分解性（土中崩壊性）が損なわれることなく、ガスバリアー性や経済性に優れた多層中空容器を得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】かくして、本発明によれば、式（1）

【0008】

【化4】



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸から形成された層の少なくとも片面に、熱可塑性樹脂層が積層された多層の器壁構成を有することを特徴とするガスバリアー性多層中空容器が提供される。また、本発明によれば、式（1）

【0009】

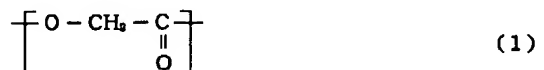
【化5】



で表される繰り返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を、各々押出機で加熱溶融し、多層バリソン成形用ダイに流入させて合流させ、多層のチューブ状バリソンを押出し、これを固化しないうちに割り金型で挟んで、当該バリソンの一端をピンチすると共に、空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却して成形することを特徴とする多層中空容器の製造方法が提供される。さらに、本発明によれば、式（1）

【0010】

【化6】



で表される繰返し単位を60重量%以上含有するポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を共射出して有底バリソンを成形し、これを一旦固化させ若しくは固化させずに、過冷却状態若しくは融点 $T_m$ 以下の温度で、長さ方向に延伸し若しくは延伸しないで、金型内で空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却して成形することを特徴とする多層中空容器の製造方法が提供される。

【0011】熱可塑性樹脂層としては、例えば、ポリオレフィン（メタロセン触媒によるポリオレフィンも含む）、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタン、エチレン・ビニルアルコール共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、及びポリカプロラクトンからなる群より選ばれる熱可塑性樹脂から形成された層が好ましい。本発明のガスバリアー性多層中空容器は、23℃、相対湿度（RH）80%で測定した器壁の酸素ガス透過率及び炭酸ガス透過率の少なくとも一方は、これら熱可塑性樹脂単独からなる中空容器の器壁のそれらの値の1/2以下に低減されている。ポリグリコール酸層の厚みは、通常、1 $\mu$ m～3mmであり、多層胴部側壁全体の厚みは、通常、5 $\mu$ m～5mmである。また、各層間の接着性を改善するために、接着剤層を介在させてもよい。

#### 【0012】

##### 【発明の実施の形態】

##### ガスバリアー性多層中空容器の器壁構成

本発明のガスバリアー性多層中空容器は、少なくとも1層の熱可塑性樹脂層（以下、ベース樹脂層ということがある）、及びポリグリコール酸層を有する多層中空容器である。必要に応じて、各層間に接着剤層を介在させることができる。本発明のガスバリアー性多層中空容器の胴部側壁全体の厚みは、通常5 $\mu$ m～5mm、好ましくは10 $\mu$ m～3mm、より好ましくは20 $\mu$ m～2mmである。この厚みが5 $\mu$ m未満では、機械的強度が不足するおそれがある。この厚みが5mm超過では、中空容器として使用する場合は超過品質となり、コスト高であり、生産性、経済性の観点から好ましくない。

【0013】本発明のガスバリアー性多層中空容器の基本的な層構成は、次のとおりである。ただし、接着剤層を省略して表記する。また、ポリグリコール酸をPGAと略記する。

(1) 熱可塑性樹脂/PGA

(2) 熱可塑性樹脂1/PGA/熱可塑性樹脂1

(3) 熱可塑性樹脂1/PGA/熱可塑性樹脂2

本発明のガスバリアー性多層中空容器は、前記の基本的な層構成を備えておれば、各種の要求特性に応じて、同種または異種の各種熱可塑性樹脂層が付加的に積層されたものであってもよい。また、熱可塑性樹脂層とポリグリコール酸層の多層化法は、特に限定されず、例えば、

共押出法や共射出法により積層する方法など、各種の加工法を採用することができる。

#### 【0014】熱可塑性樹脂層（ベース樹脂層）

本発明のガスバリアー性多層中空容器において、熱可塑性樹脂層に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、超低密度ポリエチレン（VLDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、中密度ポリエチレン（MDPE）、高密度ポリエチレン（HDPE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレンゴム（EPM）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン・アクリル酸エステル共重合体（EEA）、アイオノマー（IO）などのポリオレフィン；ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）などのポリエステル；ポリスチレン（PS）、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体（SBS）、水素添加SBS（すなわち、SEBS）などのポリスチレン系樹脂；硬質ポリ塩化ビニル、軟質ポリ塩化ビニルなどのポリ塩化ビニル（PVC）系樹脂、ポリカーボネート（PC）、ポリアミド（PA）、ポリウレタン（PU）、エチレン・ビニルアルコール共重合体（EVOH）、ポリ塩化ビニリデン系樹脂（PVDC）などを挙げることができる。

【0015】環境負荷の小さい熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラクトンなどが好ましい。本発明のガスバリアー性多層中空容器では、これらの熱可塑性樹脂層は、単層または多層で用いられる。熱可塑性樹脂層の厚みは、通常4 $\mu$ m～5mm、好ましくは10 $\mu$ m～3mm、より好ましくは20 $\mu$ m～2mmの範囲であることが、加工性、経済性等の面から望ましい。

#### 【0016】接着剤層

本発明では、熱可塑性樹脂層（ベース樹脂層）とポリグリコール酸層との接着性を高めるために、層間に接着剤層を介在させることができる。接着剤層に用いられる接着剤としては、例えば、カルボキシル化ポリオレフィン、エポキシ化ポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、アイオノマー、ポリウレタン、エポキシ樹脂、SBS、SEBS、ポリクロロブレン、スチレン・ブタジエン共重合ゴム（SBR）、天然ゴム（NR）等のポリマーが挙げられる。カルボキシル化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和酸単量体で変性して、カルボキシル基を導入したポリオレフィンである。カルボキシル基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記不飽和酸単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体とを併用してもよい。

【0017】エポキシ化ポリオレフィンとは、ポリオレフィンをメタクリル酸グリシジル等のエポキシ基含有単

量体で変性して、エポキシ基を導入したポリオレフィンである。エポキシ基の導入は、共重合法及びグラフト法のいずれでもよい。また、上記エポキシ基含有単量体と、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、酢酸ビニル等のビニル系単量体を併用してもよい。これらの中でも、カルボキシ化ポリオレフィン及びエチレン・酢酸ビニル共重合体は、接着性と加工性の観点から特に好ましい。接着剤層の厚みは、通常0.5μm～2mm、好ましくは2μm～1mm、より好ましくは3μm～0.5mmの範囲である。この厚みが0.5μm未満では、接着性が不十分となるおそれがある。この厚みが2mm超過では、コスト高であり経済的側面から不利である。

#### 【0018】ポリグリコール酸層

本発明のガスバリアー性多層中空容器では、酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性を改善するために、ガスバリアー性樹脂層として、ポリグリコール酸層を積層する。一般の熱可塑性樹脂層を用いた場合には、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性の両方が改善される。本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式(1)

【0019】

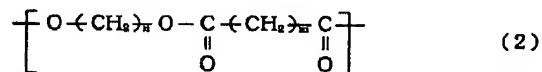
【化7】



で表される繰り返し単位を含有するポリマーである。ポリマー中、式(1)で表される繰り返し単位の割合は、60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは80重量%以上である。式(1)で表される繰り返し単位の割合が60重量%未満であると、ガスバリアー性が損なわれるおそれが生じる。式(1)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位としては、例えば、下記式(2)

【0020】

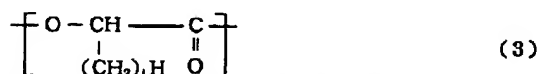
【化8】



(式中、n=1～10、m=0～10)で表される繰り返し単位、下記式(3)

【0021】

【化9】



(式中、j=1～10)で表される繰り返し単位、下記式(4)

【0022】

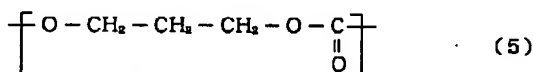
【化10】



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。k=2～10)で表される繰り返し単位、下記式(5)

【0023】

【化11】



で表される繰り返し単位、及び下記式(6)

【0024】

【化12】

で表される繰り返し単位を挙げることができる。(6)

【0025】これらの繰り返し単位(2)～(6)を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸ホモポリマーの融点T<sub>m</sub>を下げるができる。ポリグリコール酸のT<sub>m</sub>が下がれば、ポリマーの加工温度を下げるができるので、溶融加工時の熱分解を低減することができる。共重合によりポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、押出加工性や延伸加工性を改良することもできる。これらの繰り返し単位(2)～(6)が40重量%を超過すれば、ポリグリコール酸が本来有するガスバリアー性が損なわれ、その樹脂層の強靱性、耐熱性等も低下するおそれがある。

【0026】〈分子量-溶融粘度〉本発明のガスバリアー性多層中空容器に使用するポリグリコール酸は、高分子量ポリマーである。溶融粘度を分子量の指標とすることができる。本発明で使用するポリグリコール酸は、(T<sub>m</sub>+20℃)の温度(すなわち、通常の溶融加工温度に相当する温度)及び剪断速度100/秒において測定した溶融粘度η\*が、通常、500～100,000Pa・s、好ましくは1,000～50,000Pa・s、より好ましくは1,500～20,000Pa・sである。ポリグリコール酸の溶融粘度η\*が500Pa・s未満では、中空容器に溶融成形する際に溶融体がドロダウンしたりして溶融加工が困難であったり、あるいは、得られた樹脂層の強靱性が不十分となったりするおそれがある。ポリグリコール酸の溶融粘度η\*が100,000Pa・s超過では、溶融加工に高い温度が必要となり、加工時にポリグリコール酸が熱劣化を起こすおそれがある。

【0027】〈熱的物性〉本発明で使用するポリグリコール酸の融点T<sub>m</sub>は、通常150℃以上、好ましくは180℃以上、より好ましくは200℃以上であり、多くの場合、210℃以上である。本発明で使用するポリグリコール酸の溶融エンタルピーΔH<sub>m</sub>は、通常20J/

g、好ましくは30 J/g以上、より好ましくは40 J/g以上である。ポリグリコール酸のT<sub>m</sub>またはΔH<sub>m</sub>が低すぎると、ガスバリアー性、耐熱性、機械的強度などが不十分となるおそれがある。

【0028】〈ポリグリコール酸の製造方法〉本発明で使用するポリグリコール酸は、例えば、下記の①開環重合法または②重縮合法によって製造することができる。①グリコリド（すなわち、1, 4-ジオキサソ-2, 5-ジオン）を、少量の触媒（例えば、有機カルボン酸、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に、約120℃～250℃の温度に加熱して、開環重合する方法。開環重合は、塊状重合または溶液重合により行うことが好ましい。

②グリコール酸またはグリコール酸アルキルエステルを、触媒の存在下または不存在下に加熱して、脱水または脱アルコールする重縮合法である。

【0029】ポリグリコール酸共重合体を得るには、上記①または②の方法において、モノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン（すなわち、1, 4-ジオキサソ-2, 3-ジオン）、ラクチド、ラクトン類（例えば、β-プロピオラクトン、β-ブチロラクトン、ピペロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン、β-メチル-δ-バレロラクトン、ε-カプロラクトン等）、トリメチレンカーボネート、及び1, 3-ジオキサソなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせる共重合すればよい。

【0030】また、ポリグリコール酸共重合体は、ポリグリコール酸と、例えば前記式(2)～(5)から選ばれる繰り返し単位を有する他の重合体とを、加熱下にエステル交換反応させることによって得られたものであってもよい。前記製造方法のうち、①の開環重合法の方が、高分子量のポリグリコール酸が得られるので、好ましい。前記①の製造方法において、モノマーとして使用するグリコリド（グリコール酸の2量体環状エステル）としては、従来のグリコール酸オリゴマーの昇華解重合法によって得られるものよりも、本発明者が開発した「溶液相解重合法」（特願平9-38404号）によって得られるものの方が、高純度であり、しかも高収率で大量に得ることができるので好ましい。モノマーとして高純度のグリコリドを用いることにより、高分子量のポリグリコール酸を容易に得ることができる。

【0031】溶液相解重合法では、(1)グリコール酸

オリゴマーと230～450℃の範囲内の沸点を有する少なくとも一種の高沸点極性有機溶媒とを含む混合物を、常圧下または減圧下に、該オリゴマーの解重合が起こる温度に加熱して、(2)該オリゴマーの融液相の残存率（容積比）が0.5以下になるまで、該オリゴマーを該溶媒に溶解させ、(3)同温度で更に加熱を継続して該オリゴマーを解重合させ、(4)生成した2量体環状エステル（すなわち、グリコリド）を高沸点極性有機溶媒と共に溜出させ、(5)溜出物からグリコリドを回収する。

【0032】高沸点極性有機溶媒としては、例えば、ジ(2-メトキシエチル)フタレートなどのフタル酸ビス(アルコキシアルキルエステル)、ジエチレングリコールジベンゾエートなどのアルキレングリコールジベンゾエート、ベンジルブチルフタレートやジブチルフタレートなどの芳香族カルボン酸エステル、トリクレジルホスフェートなどの芳香族リン酸エステル等を挙げることができる。グリコール酸オリゴマーに対して、通常、0.3～50倍量（重量比）の割合で使用する。高沸点極性有機溶媒と共に、必要に応じて、グリコール酸オリゴマーの可溶化剤として、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、テトラエチレングリコールなどを併用することができる。グリコール酸オリゴマーの解重合温度は、通常、230℃以上であり、好ましくは230～320℃である。解重合は、常圧下または減圧下に行うが、0.1～90.0 kPa（1～900 mbar）の減圧下に加熱して、解重合させることが好ましい。

【0033】本発明で用いるポリグリコール酸層としては、ポリグリコール酸のニートレジン単独で 사용할ことができるが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した樹脂組成物を使用することができる。より具体的には、ポリグリコール酸100重量部に対し、0～30重量部の無機フィラー、0～30重量部の他の熱可塑性樹脂、0～50重量部の可塑剤などを配合した樹脂組成物（コンパウンド）を用いることができる。無機フィラーまたは他の熱可塑性樹脂が30重量部を超過し、あるいは、可塑剤が50重量部を超過すると、得られるポリグリコール酸層のガスバリアー性が不足し、また、溶融加工性が低下するおそれがある。

【0034】無機フィラーとしては、例えば、アルミナ、シリカ、シリカアルミナ、ジルコニア、酸化チタン、酸化鉄、酸化ホウ素、炭酸カルシウム、ケイ酸カルシウム、リン酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸マグネシウム、リン酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、カオリン、タルク、マイカ、フェライト、炭素、ケイ素、窒化ケイ素、二硫化モリブデン、ガラス、チタン酸カリウム等の粉末、ウイスキー、繊維などが挙げられる。これらの無機フィラーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる使用すること



ができる。

【0035】他の熱可塑性樹脂としては、例えば、乳酸の単独重合体及び共重合体、シュウ酸エチレンの単独重合体及び共重合体、 $\epsilon$ -カプロラク톤の単独重合体及び共重合体、ポリこはく酸エステル、ポリヒドロキシブタン酸、ヒドロキシブタン酸-ヒドロキシ吉草酸共重合体、酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、でん粉、ポリグルタミン酸エステル、天然ゴム、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロック共重合体、ABS樹脂、MBS樹脂、エチレン-ビニルアルコール共重合体等が挙げられる。これらの熱可塑性樹脂は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0036】可塑剤としては、ジ(メトキシエチル)フタレート、ジオクチルフタレート、ジエチルフタレート、ベンジルブチルフタレート等のフタル酸エステル；ジエチレングリコールジベンゾエート、エチレングリコールジベンゾエート等の安息香酸エステル；アジピン酸ジオクチル、セバチン酸ジオクチル等の脂肪族二塩基酸エステル；アセチルクエン酸トリブチル等の脂肪族三塩基酸エステル；リン酸ジオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル；エポキシ化大豆油等のエポキシ系可塑剤；ポリエチレングリコールジセバケート、ポリプロピレングリコールジラウレート等のポリアルキレングリコールの脂肪酸エステル；等が挙げられる。これらの可塑剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。本発明では、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、顔料、染料などの各種添加剤をポリグリコール酸に添加することができる。これら各種添加剤は、それぞれの使用目的に応じて有効量が使用される。尚、当然に本発明における熱可塑性樹脂層においても熱可塑性樹脂に種々のフィラー、あるいは前記のような添加剤が必要に応じて有効量用いられる。

#### 【0037】ガスバリアー性多層中空容器の胴部側壁の物性

本発明のガスバリアー性多層中空容器の胴部側壁は、酸素ガス透過率及び/または炭酸ガス透過率が、熱可塑性樹脂層のそれらの値に比較して、通常1/2以下、好ましくは1/5以下、より好ましくは1/10以下に改善されている。すなわち、本発明のガスバリアー性多層中空容器は、例えば、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリ乳酸、ポリこはく酸エステル、ポリカプロラク톤、ポリアミド、EVOH、ポリウレタン、PVCなどから選ばれた樹脂からなる熱可塑性樹脂層に、ガスバリアー性改良材として、ポリグリコール酸層を組み合わせるこ

とによって、酸素ガスバリアー性及び炭酸ガスバリアー性の少なくとも一方を、該熱可塑性樹脂層に比較して驚異的に改善した中空容器である。しかも、本発明のガスバリアー性多層中空容器は、高温・高湿下での処理を受けても、そのガスバリアー性の低下が極めて少ないことが、大きな特徴である。

【0038】ガスバリアー性多層中空容器の製造方法  
中空容器の多層化の目的は、単一材料では得られない要求特性を多層化することによって得ることにある。具体的には、酸素、炭酸ガス等に対するガスバリアー性の付与、ヒートシール性の付与、耐湿性の改善、機械的強度の改善、コストの大幅低減などである。本発明の多層中空容器の製造方法としては、大別して次のような方法を用いることができる。ガスバリアー性多層中空容器の製造方法としては、主として、「多層押出ブロー成形法」及び「多層インジェクションブロー成形法」が採用できる。両ブロー成形法において、それぞれブロー成形時に、1軸または2軸方向に延伸させる「延伸ブロー成形法」と、延伸させない「無延伸ブロー成形法」とがある。ここで、「延伸ブロー成形法」は、ブロー成形時に延伸することにより高分子鎖を配向させ、透明性、強度、弾性率、ガスバリアー性などの物理的性質を向上させる成形法である。このような物性を向上させるには、延伸ブロー時、パリソンが融点以下、ガラス転移点 $T_g$ 以上の温度に保たれていることが肝要である。

【0039】〈多層押出ブロー成形法〉本発明の多層押出ブロー成形は、先ず、ポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤から構成される多層のパリソンを成形する。このために、各々の押出機で加熱溶解した各樹脂を、多層パリソン成形用ダイ（通常サーキュラーダイ）に流入させ、ダイ内部で、同時または逐次に合流させ、当該ダイからチューブ状パリソンを押出す。熔融押出したパリソンを固化しないうちに割り金型で挟んで、パリソンの一端をピンチし、内部に空気を吹き込んで金型壁までブローし、冷却する。冷却後、金型を開いて成形品を取出する。ブローをする際に、パリソンを、過冷却状態若しくは結晶化温度( $T_{c1}$ )以下で、かつ、ガラス転移温度 $T_g$ より若干高い温度範囲で、1軸または2軸方向に延伸すれば、1軸若しくは2軸方向に配向した成形品を得ることができる。

【0040】〈多層インジェクションブロー成形法〉インジェクションブロー成形は、射出成形によって試験管状の有底パリソン（プリフォーム）を射出成形し、このパリソンを過冷却状態またはガラス転移点 $T_g$ 以上でブロー成形するものである。このうち、パリソン射出成形後、固化しない状態で、融点 $T_m$ 以下の温度で調温し、ブロー成形するのが、ホットパリソン法である。一方、パリソン射出成形後、パリソンを一旦冷却固化した後、 $T_g$ 以上に再加熱し、調温し、ブロー成形するのがコールドパリソン法である。ホットパリソン法には、延伸ブ



ロー成形と未延伸ブロー成形があるが、コールドパリソン法は、通常、延伸ブロー成形のみである。本発明の多層のインジェクションブロー成形は、ポリグリコール酸、少なくとも一種の熱可塑性樹脂、及び必要に応じて接着剤を共射出（コインジェクション）法によって、ブリフォームを成形し、これをホットパリソン法またはコールドパリソン法によりブロー成形することによって行う。この際、延伸ブロー成形または無延伸ブロー成形が行われる。

#### 【0041】用途

本発明のガスバリアー性多層中空容器は、その優れた酸素ガスバリアー性及び／または炭酸ガスバリアー性を活かして、例えば、飲料用・食品用の中空容器、トイレタリー用容器、ガソリン用容器に用いられる。特に、レトルト滅菌等の高温・高湿下での処理を要する物、特別に長期保存を要する物、炭酸ガスバリアー性を要求する物、環境負荷の低減が要求される物等の包装容器の用途に好ましく用いられる。

#### 【0042】

【実施例】以下に、合成例、実施例、及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。

#### 物性の測定法

##### （1）熔融粘度 $\eta^*$

ポリマーの分子量の指標として、熔融粘度  $\eta^*$  を測定した。試料として、各ポリマーの厚み約0.2mmの非晶シートを約150℃で5分間加熱して結晶化させたものを用い、 $D=0.5\text{mm}$ 、 $L=5\text{mm}$ のノズル装着キャピログラフ（東洋精機（株）製）を用いて、 $(T_m+20^\circ\text{C})$ の温度、切断速度100/秒で測定した。

（2）ポリマーの熱的性質：試料として、各ポリマーの厚み約0.2mmの非晶シートを用いて、示差走査熱量計（DSC；Mettler社製TC-10A型）を用い、窒素ガス気流下、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、結晶化温度（ $T_{c1}$ ）、融点（ $T_m$ ）、及び熔融エンタルピー（ $\Delta H_m$ ）を測定した。ガラス転移温度（ $T_g$ ）は、 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で測定した。

##### （3）酸素ガス透過率（ $\text{O}_2$ 透過率）

ブロー容器の胴部側壁から切り取った各サンプルについて、GLサイエンス社製の両面加湿式ガス透過試験機を用い、JIS K-7126に準拠して、 $23^\circ\text{C}$ 、80%RHで酸素ガス透過度を測定し、フィルム厚み1mmに換算して酸素ガス透過率を求めた。

##### （4）炭酸ガス透過率（ $\text{CO}_2$ 透過率）

ブロー容器の胴部側壁から切り取った各サンプルについて、GLサイエンス社製両面加湿式ガス透過試験機を用い、JIS K-7126に準拠して、 $23^\circ\text{C}$ 、80%RHで炭酸ガス透過度を測定し、フィルム厚み1mmに換算して炭酸ガス透過率を求めた。

#### 【0043】【合成例1】モノマーの合成

10リットルオートクレープに、グリコール酸〔和光純

薬（株）製〕5kgを仕込み、攪拌しながら、 $170^\circ\text{C}$ から $200^\circ\text{C}$ まで約2時間かけて昇温加熱し、生成水を溜出させながら、縮合させた。次いで、 $20\text{kPa}$ （ $200\text{mbar}$ ）に減圧し2時間保持して、低沸分を溜出させ、グリコール酸オリゴマーを調製した。グリコール酸オリゴマーの融点 $T_m$ は、 $205^\circ\text{C}$ であった。グリコール酸オリゴマー1.2kgを10リットルのフラスコに仕込み、溶媒としてベンジルブチルフタレート5kg〔純正化学（株）製〕及び可溶化剤としてポリプロピレングリコール〔純正化学（株）製、#400〕150gを加え、窒素ガス雰囲気中、 $5\text{kPa}$ （ $50\text{mbar}$ ）の減圧下、約 $270^\circ\text{C}$ に加熱し、グリコール酸オリゴマーの「溶液相重合」を行い、生成したグリコリドをベンジルブチルフタレートと共溜出させた。得られた共溜出物に約2倍容のシクロヘキサンを加えて、グリコリドをベンジルブチルフタレートから析出させ、濾別した。これを、酢酸エチルを用いて再結晶し、減圧乾燥し精製グリコリドを得た。

【0044】【ポリマー調製例1】合成例1で得たグリコリド200gを、PFA製シリンダーに仕込み、窒素ガスを吹き込みながら約30分間室温で乾燥した。次いで、触媒として $\text{SnCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を0.04g添加し、窒素ガスを吹き込みながら $170\sim 175^\circ\text{C}$ に2時間保持して重合した。重合終了後、シリンダーを室温まで冷却し、シリンダーから取り出したポリマーを粉砕して、約 $150^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{kPa}$ （ $=1\text{mbar}$ ）以下で一晩減圧乾燥し、残存モノマーを除去してポリグリコール酸〔ポリマー（P-1）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-1）を調製した。

【0045】【ポリマー調製例2】グリコリド200gに代えて、グリコリド196gとL-（-）ラクチド4gとの混合物を用いたこと以外は、ポリマー調製例1と同様にして重合と後処理を行い、グリコール酸-ラクチド共重合体〔ポリマー（P-2）〕を得た。同じ方法を繰り返し、必要量のポリマー（P-2）を調製した。ポリマー調製例1及び2で得られたポリグリコール酸の組成と物性を表1に示す。

#### 【0046】

【表1】

		ポリマー調製例	
		1	2
モノマー組成 (wt/wt)		GA	GA/LA = 98/2
ポリマーコード		P-1	P-2
$\eta^*$ (Pa·s)		4000	3800
熱的性質	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	38	38
	$T_{c1}$ ( $^\circ\text{C}$ )	84	77
	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )	221	216
	$\Delta H_m$ (J/g)	72	68

(脚注) GA=グリコリド、LA=L-(-)-ラクチド。

【0047】[ペレット調製例1] ポリマー(P-1)を3mmφのノズルを装着した小型二軸混練押出機に窒素ガス流下で供給し、熔融温度約230~235℃でストランド状に押し出し、空冷してカットし、ペレット(No. 1)を得た。

【0048】[ペレット調製例2] ポリマー(P-2)を用いて、熔融温度を約225~230℃に変更したこと以外は、ペレット調製例1と同様にして、ペレット(No. 2)を調製した。

【0049】[実施例1] ペレット(No. 1)、中密度ポリエチレン(MDPE; MI=10g/10分)、及びカルボキシル化ポリオレフィン〔登録商標名MODIC E-300S、三菱油化(株)製〕を3種5層用共射出成形機に供給し、射出してプリフォーム金型に注入し、プリフォーム(外径約2cm、長さ約6cm)を成形し、次いで、固化する前に約120℃に調温して、金型内に挿入した。当該プリフォーム内にロッドを挿入して、プリフォームを長さ方向に約2倍延伸すると同時にブロー比約3でブローし、次いで、冷却固化して、多層中空容器MB-1(胴部外径約6cm、胴部長約10cm、首部外径約2cm、首部長約1cm、平底中央凹型)を調製した。

【0050】[実施例2] ペレット(No. 1)の代わりにペレット(No. 2)を用いた点を除く他、実施例1と同様にして、多層中空容器MB-2を調製した。

【0051】[実施例3] ペレット(No. 1)、MDPE(MI=10g/10分)、及びカルボキシル化ポリオレフィン(登録商標名MODIC E-300S)を、3種5層用多層ダイヘッド(サーキュラーダイ)に供給し、チューブ状に熔融押し出してパリソンを作成し、これをボトル用の割り金型に挟んで底部をピンチし、約120℃に調温して、ブロー比約3でブローした。冷却

固化して、多層中空容器MB-3(胴部外径約6cm、胴部長約10cm、首部外径約2cm、首部長約1cm、平底中央凹型)を調製した。

【0052】[実施例4] ペレット(No. 1)、ポリエチレンテレフタレート(PET; MI=13g/10分)、及びカルボキシル化ポリオレフィン(登録商標名MODIC E-300S)を3種5層用共射出成形機に供給し、射出してプリフォーム金型に注入し、プリフォーム(外径約2cm、長さ約6cm)を形成して、冷却固化させた。次いで、該プリフォームを再加熱し、約85℃に調温し、金型内に挿入し、当該プリフォーム内にロッドを挿入して、プリフォームを長さ方向に約2倍延伸すると同時にブロー比約3でブローし、次いで、冷却固化して多層中空容器MB-4を調製した。

【0053】[比較例1] ペレット(No. 1)の代わりにMDPEを共射出成形機に供給した点を除く外、実施例1と同様にして多層中空容器MB-C1を調製した。

【0054】[比較例2] ペレット(No. 1)の代わりにPET(MI=13g/10分)を共射出成形機に供給した点を除く外、実施例4と同様にして、多層中空容器MB-C2を調製した。

【0055】<ガスバリアー性比較>実施例1~4、及び比較例1~2で得られた各中空容器につき、胴部側壁を切出し、各ガス透過率を測定した。さらに、実施例1~4、及び比較例1~2に用いたMDPE及びPETについて、それぞれホットプレスを用いて、熔融加工し、急冷して、厚み約0.1mmのベース樹脂シートBS-1、及びBS-2を調製し、これらについても各ガス透過率を測定し、上記の器胴部側壁の各ガス透過率値と比較した。結果は、一括して表2に示した。

【0056】

【表2】

実施例		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
胴部側壁	コードNo.	MB-1	MB-2	MB-3	MB-4	MB-C1	MB-C2
	構 成	PE/接 /PGA/ 接/PE	PE/接 /PGA/ 接/PE	PE/接 /PGA/ 接/PE	PET/接 /PGA/ 接/PET	PE/接 /PE/ 接/PE	PET/接 /PET/ 接/PET
	厚み (μm)	49/11 /10/ 9/51	50/9 /10/ 11/50	49/10 /10/ 10/50	28/8 /10/ 12/32	52/12 /9/ 10/50	29/10 /10/ 11/30
PGA・コードNo.		P-1	P-2	P-1	P-1	-	-
O <sub>2</sub> 透過率 23℃、80%RH (cm <sup>3</sup> ・mm/m <sup>2</sup> ・day・atm)		0.8	0.3	0.3	0.2	60	3
CO <sub>2</sub> 透過率 23℃、80%RH (cm <sup>3</sup> ・mm/m <sup>2</sup> ・day・atm)		1.9	2.0	2.0	1.3	260	25
胴部側壁 /ベースシート		MB-1 /BS-1	MB-2 /BS-1	MB-3 /BS-1	MB-4 /BS-2	MB-C1 /BS-1	MB-C2 /BS-2
胴部側壁/ ベースシート 透過率比	O <sub>2</sub>	4/1000	4/1000	4/1000	8/100	-	-
	CO <sub>2</sub>	6/1000	6/1000	6/1000	7/100	-	-

なお、ベース樹脂シートBS-1、及びBS-2の各ガス透過率の測定結果を表3に示す。

【0057】

【表3】

ベースシート	コードNo.	BS-1	BS-2
	構 成	PE	PET
	厚み (μm)	100	100
O <sub>2</sub> 透過率 23℃、80%RH (cm <sup>3</sup> ・mm/m <sup>2</sup> ・day・atm)		70	2.5
CO <sub>2</sub> 透過率 23℃、80%RH (cm <sup>3</sup> ・mm/m <sup>2</sup> ・day・atm)		300	20

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、レトルト滅菌のような高温・高温下での処理工程を要する物、特別に長期保存を要する物、特に炭酸ガスバリア性を要する物等の容器として好適なガスバリア性多層中空容器が提供され

る。また、本発明によれば、酸素ガスバリア性及び炭酸ガスバリア性が特に優れた多層中空容器が提供される。さらに、本発明によれば、環境負荷の小さいガスバリア性多層中空容器を提供することが可能である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

B 6 5 D 65/40

B 6 5 D 65/40

D

81/24

81/24

D

// B 2 9 K 67:00

101:12

B 2 9 L 9:00

22:00